1883
Lane Medical Library

Ueber die Verwendung des Kaliumhydrosulfats als Condensationsmittel.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei

der hohen philosophischen Facultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt

und mit den beigefügten Thesen öffentlich vertheidigt

am 26. Mai 1883, Mittags 12 Uhr

von

Michael Wüsten

aus Bonn.

Opponenten:

A. Bargatzky, Dr. phil.
S. Culp, cand. chem.
A. Maassen, cand. chem.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1883.

In neuerer Zeit hat sich die Aufmerksamkeit der Chemiker den interessanten Vorgängen der sogenannten „Condensation“ ganz besonders zugewandt. Der Begriff der Condensation wird in der organischen Chemie nicht immer in ganz übereinstimmendem Sinne gefasst. In der folgenden Abhandlung soll unter „Condensation“ eine Synthese organischer Verbindungen verstanden werden, welche unter Wasseraustritt aus zwei oder mehreren gleichartigen oder verschiedenartigen Molecülen erfolgt, und bei welcher sich durch diesen Vorgang eine Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff bei den sich vereinigenden Resten vollzieht. Ausgeschlossen erscheint nach dieser Definition die Aetherbildung von dem Begriffe der sogenannten Condensation, während z. B. die Bildung des Crotonaldehyds aus Aethylaldehyd, oder die Darstellung des Mesitylens aus Aceton auf einer wahren Condensation beruhen.

Nur wenige Körper besitzen die Eigenschaft, sich beim einfachen Erhitzen mit anderen Substanzen, unter Bildung von Wasser, zu verbinden. In den meisten Fällen, wo eine Wasserabspaltung hervorgerufen werden soll, wird es nöthig sein, zu einem chemischen Agenz, welches diesen Process einleitet und unterstützt, zu greifen. Die Reagentien, welche zu diesem Behufe bis jetzt vorzugsweise Anwendung gefunden haben, sind etwa die folgenden:

1) Phosphorpentoxyd,
2) concentrirte Schwefelsäure,
3) Salzsäure,
4) Phosphoroxychlorid,
5) Aluminiumchlorid,
6) Zinntetrachlorid,
7) Chlorzink,
8) verdünnte Natronlauge,
9) wasserfreies Natriumacetat.

Von allen Substanzen, welche ohne Mitwirkung von Condensationsmitteln leicht Sauerstoff zu einer Wasserabspaltung abgeben, sind die Säureanhydride ausgezeichnet. Unter Umständen besitzen auch die Aldehyde die Fähigkeit, dasselbe Verhalten wie die Säureanhydride zu zeigen.

Besonders leicht scheint das Phtalsäureanhydrid dazu geneigt zu sein, ein Sauerstoffatom mit je zwei Wasserstoffatomen anderer Körper als Wasser abzuspalten, unter Bildung neuer Produkte. Derartige Verbindungen aus Phtalsäureanhydrid und Pyrogallol, α Naphtol und Resorcin sind schon lange bekannt[1]).

Unter Umständen sind auch, wie oben gesagt, die Aldehyde einer ähnlichen Reaction wie das Phtalsäureanhydrid fähig; so condensiren sich Benzaldehyd und Pyrogallol durch blosses Zusammenschmelzen[2]).

Die Aehnlichkeit wasserfreier Oxalsäure mit den Säureanhydriden zeigt sich in ihrem Verhalten gegen Resorcin bei höherer Temperatur[3]).

Bersteinsäureanhydrid und Resorcin spalten beim Zusammenschmelzen ebenfalls Wasser ab[4]).

Das einfache Erhitzen der Körper miteinander führt

---

1) A. Baeyer, B. IV, 457 und 685.
2) A. Baeyer, B. V, 25.
3) Claus u. Andreae, B. X, 1305; vergl. Claus, B. XIV, 2563.
4) A. Baeyer, B. VI, 662.

jedoch, in den meisten Fällen, nicht zu glatten Reactionen. Leicht entstehen dabei Nebenprodukte, oder es tritt — erhitzt man hoch — eine gänzliche oder theilweise Verkohlung ein. Wie schon oben bemerkt, finden aus diesem Grunde Condensationsmittel Anwendung, welche eine Wasserabspaltung schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur hervorrufen.

Ein solches Reagenz ist vor allem, wie bekannt, das Phosphorpentoxyd. Seit langem ist dasselbe im Gebrauch. Die Benzophenondarstellung aus Benzoësäure und Benzol[1]), die Gewinnung des Dimethylphtaleins aus Phtalsäureanhydrid und Dimethylanilin[2]), bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid, seien hier erwähnt.

Mit Hülfe der concentrirten Schwefelsäure wurde eine Anzahl von Fettsäuren mit Phenolen vereinigt. So wurden z. B. mit Resorcin die Bernsteinsäure[3]), die Isobernsteinsäure[4]), die Weinsäure und die Citronensäure[5]) condensirt. Zu diesen Körpern dürfte auch die aus Resorcin und Acetessigester[6]) erhaltene Substanz zu rechnen sein.

Das Phtalsäureanhydrid spaltet mit der Mehrzahl der Phenole ohne Condensationsmittel in der Hitze Wasser ab. Die Anwesenheit concentrirter Schwefelsäure ist unter Umständen auch für diese Condensationen sehr fördernd, wie die Versuche mit Phtalsäureanhydrid und Phenol[7]), Resorcin und Orcin[8]), Hydrochinon[9]) und Benzyl-

1) Kollarits und Merz, B. VI, 538.
2) O. Fischer, B. IX, 1753.
3) A. Baeyer, B. IV, 662; vergl. B. XV, 555.
4) J. Rosicki, B. XIII, 208.
5) M. Wittenberg, Journ. f. pr. Ch. 24, 125; vergl. G. Fraude, B. XIV, 2558.
6) W. Schmid, Journ. f. pr. Ch. 26, 66.
7) A. Baeyer, B. IV, 658.
8) E. Fischer, B. VII, 1211.
9) F. Grimm, B. VI, 506.

resorcin [1]) gelehrt haben. Es ist leicht verständlich, dass bei diesen Reactionen das Phtalsäureanhydrid durch seine Oxyverbindung vertreten werden kann [2]).

Aus der Mischung von einem Molecül Phenol resp. Anisol, mit einem Molecül Phtalsäureanhydrid vermag die concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen ebenfalls ein Molecül Wasser abzuspalten, wobei Anthracenderivate entstehen [3]).

Mit Hülfe der Schwefelsäure gelang es auch Fettaldehyde mit Phenolen zu condensiren. So Acetaldehyd mit Phenol [4]), Formaldehyd mit Anisol und Chloral mit Phenol [5]), auch Chloral mit Thymol [6]). Ebenso Benzaldehyd mit Phenol und mit Resorcin [7]).

Aliphatische Aldehyde mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu condensiren, gelang bis jetzt nur bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure. So vereinigt sich der in Form von Methylal angewandte Formaldehyd mit Benzol [8]), mit Toluol [9]), mit Mesitylen [10]) und mit Diphenyl [9]). Der Acetaldehyd wurde condensirt mit Benzol [11]) und mit Toluol [12]). Ebenso liefert Chloral mit Benzol [10]), Brombenzol [11]) und Toluol [12]) neue Produkte.

Zu dieser Art von Condensationen sind noch zu

---

1) F. Reverdin, Monit. scientif. VII, 860.

2) A. Baeyer. B. X, 1082.

3) A. Baeyer und H. Caro, B. VII, 968; VIII, 152; vergl. G. Fraude, B. XII, 241.

4) A. Baeyer, B. V, 25.

5) Edm. ter Meer, B. VII, 1200.

6) E. Jäger, B. VII, 1197.

7) A. Baeyer, B. V, 26.

8) A. Baeyer, B VI, 220.

9) J. Weiler, B. VII, 1180.

10) A. Baeyer, B. V, 1094.

11) A. Baeyer, B. VII, 1190.

12) O. Fischer, B. VII, 1191.

rechnen die des Benzaldehyds mit Aceton[1]), sowie die Darstellung des Mesytilens aus Aceton[2]) und, wahrscheinlich auch, die Vereinigung des Nitrobenzols mit Resorcin[3]).

Wie man sieht, besitzt die concentrirte Schwefelsäure in ganz hervorragendem Masse die Fähigkeit, wasserabspaltend zu wirken; allein die Anwendung derselben als Condensationsmittel verbietet sich überall da von selbst, wo eine der zahlreichen Nebenreactionen eintritt, oder eintreten könnte, welche eine Condensation erschweren oder unmöglich machen würde.

Kohlenwasserstoffe und Phenole geben vorzugsweise mit concentrirter Schwefelsäure Sulfosäuren; Alkohole leicht Aether. Ferner geben, wie bekannt, die Fettalkohole mit Schwefelsäure erhitzt, ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Zu einer intramolecularen Wasserabspaltung sind besonders die mehrwerthigen Alkohole, Säuren und Phenole geneigt. Die concentrirte Schwefelsäure wirkt also bei allen diesen Reactionen, die eben nur als unerwünschte Nebenreactionen auftreten, förderlich und erschwert dadurch die beabsichtigte Condensation. Die Einwirkung der Schwefelsäure kann sogar soweit gehen, dass sie die organischen Verbindungen oxydirt und verkohlt.

Sämmtliche Uebelstände sind vielfach in noch weit höherem Grade mit der Anwendung des Phosphorpentoxyds als Condensationsmittel verknüpft.

Aus diesen Gründen ist es leicht erklärlich, weshalb man sich schon seit langer Zeit bemüht hat, ein Condensationsmittel aufzufinden, das etwa ebenso kräftig wirkt, wie die Schwefelsäure, dabei aber nicht die oben ange-

---

1) L. Claisen und A. Claparède, B. XIV, 2460.
2) Kane, Journ. f. pr. Ch. (I) XV, 131.
3) H. Brunner, B. XV, 174.

führten, für die Condensation nachtheiligen Eigenschaften besitzt.

Eine Reihe von anderen Condensationsmitteln ist mit der Zeit, oft für ganz bestimmte Zwecke, vorgeschlagen und auf ihre Wirksamkeit geprüft worden.

Eins dieser Mittel ist die Salzsäure. Die Reactionen mit derselben werden in den meisten Fällen mit gasförmigem Chlorwasserstoff ausgeführt.

Mit Hülfe der Salzsäure gelang es, Formaldehyd mit Phenol [1]), Acetaldehyd mit Acetessigester [2]), Furfurol mit Resorcin und Pyrogallol [3]) zu condensiren. Der Benzaldehyd verbindet sich in derselben Weise mit Acetessigester und Malonsäureester [2]), mit Aceton und Mesityloxyd [4]), mit Acetophenon [5]), Brenztraubensäure [6]) und Pyrogallol [7]).

Das Phosphoroxychlorid wurde erst neuerdings als Condensationsmittel bekannt. Dieses Reagenz scheint besonders leicht Condensationsprodukte aus Säuren mit Phenolen zu geben. Mit seiner Hülfe wurde das Orcacetophenon aus Orcin und Essigsäure [8]) dargestellt.

Als wasserabspaltendes Mittel ist das Aluminiumchlorid bis jezt nur selten zur Anwendung gekommen. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gibt die o-Benzoylbenzoesäure mit Benzol Diphenylphtalid [9]).

In vereinzelten Fällen ist es von Vortheil, sich des Zinntetrachlorids als Condensationsmittel zu bedienen

---

1) A. Baeyer, B. V, 1094.
2) L. Claisen, B. XIV, 345.
3) A. Baeyer, B. V, 25.
4) L. Claisen und A. Claparède, B. XIV, 349.
5) Dieselben, B. XIV, 2460.
6) Dieselben, B. XIV, 2472.
7) A. Baeyer, B. V, 280.
8) F. Rasinski, Journ. f. pr. Ch. 26, 53.
9) v. Pechmann, B. XIV, 1866.

Bei der Darstellung des Phenolphtaleins[1]), des o-Kresolphtaleins[2]) und des Hydrochinonphtaleins[3]) wurden die besten Resultate bei Anwendung des Zinntetrachlorids erhalten.

Neben einer ausgedehnten Anwendbarkeit scheint das Zinkchlorid in vielen Beziehungen die Fähigkeit zu besitzen, das Phosphorpentoxyd oder die concentrirte Schwefelsäure als wasserabspaltendes Mittel zu vertreten. Mittelst Chlorzink wurden Alkohole mit Kohlenwasserstoffen[4]), mit Phenolen[5]), mit primären, aromatischen Aminen[6]) condensirt. Zwei Molecüle Aethylaldehyd condensiren sich zu Crotonaldehyd[7]) bei seiner Einwirkung.

Ferner geben Benzaldehyd mit Aceton[8]), derselbe Aldehyd und seine Substitutionsprodukte mit Anilin und mit Dimethylanilin[9]), bei Gegenwart von Chlorzink in der Wärme, neue Körper.

Formaldehyd, o- und p-Oxybenzaldehyd, sowie Cuminol wurden mit Anilin und Dimethylanilin, mit o- und m-Toluidin durch Chlorzink vereinigt[9]).

Vielfach erfuhr das Chlorzink Anwendung zur Condensation von Fettsäuren mit Phenolen. Neue Verbindungen wurden gewonnen aus Ameisensäure mit Phenol und p-Kresol[10]), mit Resorcin[11]) und mit Orcin[10]). Essig-

---

1) A. Baeyer, Ann. 202, 36.

2) G. Fraude, B. XII, 241, vergl. Ann. 202, 153.

3) G. Eckstrand, B. XI, 713.

4) Goldschmidt, B. XV, 1066 und 1425.

5) A. Liebmann, B. XIV, 1842. XV, 150 und 1990.

6) Merz und Weith, B. XIV, 2346. A. Calm, B. XV, 1642. G. Benz, B. XV, 1646.

7) A. Kekulé, B. II, 365.

8) L. Claisen und A. Claparède, B. XIV, 2462.

9) O. Fischer, B. X, 1623. XI, 950. XII, 796. XII, 1685 und 1693. XIII, 665 u. 807. XIV, 2522 u. XV, 676.

10) M. Nencki, Journ. f. pr. Ch. 25, 273.

11) M. Nencki und W. Schmidt, Journ. f. pr. Ch. 23, 546.

säure wurde unter dem Einflusse des Chlorzinks condensirt mit Resorcin [1]), mit Hydrochinon [2]) und mit Pyrogallol [1]). In derselben Weise geben Bernsteinsäure [1]), Weinsäure [3]) und Acetessigester [4]) Verbindungen mit Resorcin.

Ist auch die Anwendbarkeit des Chlorzinks einer ungemeinen Ausdehnung fähig, so zieht seine Verwendung doch in einzelnen Fällen Nebenreaktionen nach sich, welche die Reindarstellung der erhaltenen Produkte zum mindesten erschweren. Andererseits verlaufen Reactionen in Gegenwart dieses Mittels oft zu stürmisch.

Dieses ist besonders dann der Fall, wenn Nitrokörper condensirt werden sollen.

Aehnlich der concentrirten Schwefelsäure kann Chlorzink intramoleculare Wasserabspaltung bei den einzelnen Reagentien, die zur Condensation angewandt werden, hervorrufen, wodurch der Zweck ihrer Anwendung verfehlt wird.

Noch ein praktischer Grund steht bisweilen der Verwendung des Chlorzinks entgegen, weil nämlich dieses Reagenz aus dem Reactionsprodukte oft schwer zu entfernen ist.

Eine von den sämmtlichen oben angeführten Arten der Condensation verschiedene ist die, welche durch Einwirkung verdünnter Natronlauge hervorgerufen wird. Eine Mischung von Furfurol mit einem Fettaldehyde, sowie Furfurol oder Benzaldehyd und Aceton wird condensirt bei Gegenwart verdünnter Alkalilauge [5]). Ganz in der neuesten Zeit wurde die Reactionsfähigkeit des o-Nitrobenzaldehyds mit Aceton, Brenztraubensäure, Ae-

---

1) M. Nencki und N. Sieber, Journ. f. pr. Ch. 23, 147.

2) M. Nencki und W. Schmidt, Journ. f. pr. Ch. 23, 546.

3) S. Damm und L. Schreiner, B. XV, 555.

4) W. Schmidt, Journ. f. pr. Ch. 25, 81.

5) G. Schmidt, B. XIII, 2342. XIV, 574 und 1459 vergl. L. Claisen, B. XIV, 2468.

thylaldehyd und Acetophenon bekannt[1]), wobei die Condensation ebenfalls in Gegenwart von Natronlauge vorgenommen wurde.

Endlich sei noch des wasserfreien Natriumacetates gedacht, welches auch als Condensationsmittel bereits in wiederholten Fällen erfolgreiche Verwendung fand. Als Beispiele seien hier die Synthesen der Zimmtsäure und der Phtalylessigsäure angeführt. In Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat gibt die Reaction von Essigsäureanhydrid mit Benzaldehyd die Zimmtsäure[2]); unter denselben Bedingungen liefern Essigsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid die Phtalylessigsäure[3]). Die wasserfreien Salze der homologen Säuren besitzen ebenfalls die Fähigkeit wasserabspaltend zu wirken.

Es gibt nun noch ein Mittel, welches bisher nur zur Vornahme intramolecularer Wasserabspaltung in einzelnen Fällen verwandt wurde. Es ist dieses das Kaliumhydrosulfat. Bis jetzt wurde dieses Salz in der organischen Chemie allein zur Darstellung des Acroleins[4]) und zur leichten Beschaffung der Brenztraubensäure[5]) gebraucht.

Mit grossem Vergnügen unterzog ich mich, auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Wallach, der Aufgabe, durch einige Versuche in verschiedenen Richtungen festzustellen, ob auch das Kaliumhydrosulfat die Fähigkeit besitze, extramoleculare Condensationen zu bewirken.

Wenn es auch einleuchtend war, dass man, bei der grossen Anzahl der bereits ausgeführten Condensationen, vielfach schon bekannten Substanzen begegnen werde, so schien es doch von Interesse zu sein, der Frage näher

---

1) A. Baeyer und Viggo Drewsen B. XV, 2856.
2) W. H. Perkin, Chem Soc. Journ. 1877 (I) 388.
3) S. Gabriel und A. Michael, B. X, 391 und 1551.
4) Aronstein, Ann. Suppl. 3, 189.
5) Erlenmeyer, B. XIV, 320.

zu treten, ob das Kaliumhydrosulfat — eine Substanz, die, nach unseren heutigen Anschauungen, zur Hälfte ein Salz, zur Hälfte eine Säure darstellt, — noch eine ähnliche condensirende Kraft besitze, wie die concentrirte Schwefelsäure.

Dabei war vorauszusehen, dass die Eigenschaft der Schwefelsäure sulfurirend zu wirken, bei ihrem Salze in Wegfall kommen werde.

Die verschiedenen Richtungen, nach welchen die Versuche ausgeführt sind, stellen sich folgendermassen dar:

Es wurden mittelst Kaliumhydrosulfat condensirt:

A. Aldehyde.
   I. Fettaldehyde mit Phenolen:
      Acrolein und Phenol.
   II. Aromatische Aldehyde:
      a) mit Phenolen.
         Benzaldehyd und Phenol.
         Benzaldehyd und Resorcin.
         Benzaldehyd und α-Naphtol.
      b) mit tertiären, aromatischen Aminen:
         Benzaldehyd und Dimethylanilin.
   III. Substituirte, aromatische Aldehyde mit tertiären, aromatischen Aminen:
      m-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin.
      Anhang: Darstellung der Benzaldehydmonosulfosäure und deren Condensation.

B. Alkohole.
   I. Mit einwerthigen Phenolen:
      Methylalkohol und Phenol.
      Isobutylalkohol und Phenol.
   II. Mit zweiwerthigen Phenolen:
      Methylalkohol und Resorcin.
      Isoamylalkohol und Resorcin.

C. Säuren.
      Salicylsäure und Methylalkohol.

Ich wende mich nunmehr zur Darstellung meiner experimentellen Untersuchung und der dabei gewonnenen Resultate.

Condensation von Aldehyden mit Phenolen.

Im Laufe seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Condensationen aromatischer Verbindungen gedenkt A. Baeyer[1]) auch derjenigen Substanzen, welche aus der Vereinigung von aromatischen Aldehyden mit Phenolen hervorgehen. Er untersuchte dieselben nicht näher.

Verbindungen der Fettaldehyde mit Phenolen wurden von einigen seiner Mitarbeiter dargestellt.

So beschreibt E. Jäger[2]) das Produkt der Einwirkung von Chloral auf Thymol bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure, ein Vorgang, welchen folgende Gleichung verdeutlicht:

$$CCl_3CHO + 2C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\OH\end{cases} = H_2O + CCl_3CH(C_{10}H_{12}O)_2.$$

Edm. ter Meer[3]) condensirte in derselben Weise Formaldehyd mit Anisol:

$$HCHO + 2C_6H_5OCH_3 = H_2O + HCH\begin{cases}C_6H_4OCH_3\\C_6H_4OCH_3\end{cases}$$

und Chloral mit Phenol:

$$CCl_3CHO + 2C_6H_5OH = H_2O + CCl_3CH\begin{cases}C_6H_4OH\\C_6H_4OH.\end{cases}$$

Condensationsprodukte ungesättigter Fettaldehyde mit Phenolen waren bisher noch unbekannt; ich wählte daher das Acrolein, einen leicht zugänglichen Repräsen-

---

1) A. Baeyer, B. V, 25.
2) E. Jäger, B. VII, 1197.
3) Edm. ter Meer, B. VII, 1200.

tanten dieser Classe von ungesättigten Verbindungen, zur Condensation mit Phenol. Es war denkbar durch Versuche in dieser Richtung einige Kenntniss über die Constitution des Farbstoffes, welchen Reichl[1]) beim Erhitzen von Glycerin mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure erhalten hat, zu erlangen.

Ferner stellte ich die Condensationsprodukte des Benzaldehyds mit Phenol und Resorcin dar. Voraussichtlich gab die Ersetzung des Sauerstoffatoms im Benzaldehyd durch Phenolreste Triphenylmethanderivate, Körper, welche durch ihre Verwandtschaft mit der Classe der Rosanilinfarbstoffe einiges Interesse in Anspruch nehmen dürften.

Es ist leicht einzusehen, dass die von O. Döbner[2]) schon auf einem anderen Wege erhaltenen hydroxylirten Abkömmlinge des Triphenylmethans und die aus der Vereinigung des Benzaldehyds mit Phenolen hervorgehenden Substanzen identisch sein dürften, wie dieses auch der Versuch bestätigt hat.

Acrolein und Phenol.

Das Gemisch von zwei Molecülen Phenol mit ungefähr dem gleichen Gewichte trocknen Kaliumhydrosulfats erwärmt sich beim Zusatz von einem Molecül Acrolein ziemlich stark. Die Reaction wird unterstützt und beendet durch ein halbstündiges Erhitzen im Oelbade auf etwa 150°. Die braungefärbte Reactionsmasse ist in Natronlauge leicht löslich. Die alkalische Lösung verdünnt und filtrirt, lässt auf Zusatz verdünnter Säure weisse Flocken fallen, welche in der Wärme zu einem schwach braun gefärbten körnigkrystallinischen Pulver zusammensintern. Zur Reinigung des Produktes kann man dasselbe nochmals in Natronlauge lösen und zweckmässig mit Essig-

1) Reichl, Dingl. Journ. 235, 232.

2) O. Döbner, B. XI, 1236. XII, 1462. XIII, 610.

säure, unter Zusatz einer geringen Menge Salzsäure, fällen. Das Präparat gewinnt bedeutend an Reinheit, wenn man das mehr oder weniger gereinigte Material in Eisessig löst und diese Lösung mit Wasser fällt.

Filtrirt man die Flocken, welche nach den oben beschriebenen Methoden erhalten werden, ab und erschöpft dieselben mit Wasser bis dieses keine fremden Substanzen mehr aufnimmt, so erhält man das Condensationsprodukt nach dem Trocknen in Form eines schneeweissen Pulvers. Diese Methode liefert aber ein zur Analyse untaugliches Produkt, welches immer eine geringe Menge anorganischer Salze in sich enthält. Es empfiehlt sich daher, die Flüssigkeiten sammt den noch darin enthaltenen Niederschlägen zu erwärmen. Die Niederschläge verdichten sich dann zu einem sandigen, hellbraunen Pulver, welches in diesem Zustande mit Leichtigkeit von der überstehenden Lauge und durch heisses Wasser von den anhaftenden anorganischen Salzen getrennt werden kann.

Das so erhaltene Produkt löst sich in Alkohol, Eisessig und in Alkalien sehr leicht. Wasser fällt die alkoholische Lösung. In Chloroform, Benzol und Petroläther ist es nicht löslich. Ziemlich schwer löslich ist es in Aether. Krystallisationsversuche aus sämmtlichen Lösungsmitteln blieben erfolglos. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Lösung gibt mit Wasser keine Fällung, sondern eine braunrothe Flüssigkeit, welche jedoch nicht im geringsten die Eigenschaften einer Farbstofflösung besitzt.

Bei 140° bräunt sich die Substanz. Gegen 150—155° backt sie zu einer schwarzen Masse langsam zusammen.

Um einen Begriff über die Constitution dieser Verbindung zu gewinnen, versuchte ich durch Oxydation sie in bekannte Körper überzuführen. Chromsäure und Kaliumpermanganat gaben immer, trotzdem die Versuchsbedingungen mannigfach verändert wurden, Kohlen-

säure und, war nicht genügend Oxydationsmittel vorhanden, unveränderte Substanz. Bei den Versuchen, die Oxydation mittelst mehr oder weniger verdünnter Salpetersäure vorzunehmen, entstand nur Pikrinsäure.

Die Analysen verschiedenartig gereinigter Substanz gaben folgende Resultate:

I. 0,2780 grm Substanz gaben 0,7898 grm CO_2 und 0,1636 grm H_2O.

II. 0,2249 grm Substanz gaben 0,1340 grm H_2O.

III. 0,2411 grm Substanz gaben 0,6853 grm CO_2 und 0,1438 grm H_2O.

IV. 0.2170 grm Substanz gaben 0,6163 grm CO_2 und 0,1300 grm H_2O.

(Die Analysen I—III sind nach der Kopfer'schen Methode; IV ist nach der Kupferoxydmethode ausgeführt.)

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.
C = 77,48 %	—	77,52 %	77,46 %.
H = 6,54 %	6,62 %	6,62 %	6,65 %.

Für einen Körper, welcher nach der Formel:

$$C_3H_4O + 2C_6H_5OH = H_2O + C_3H_4(C_6H_4OH)2$$

entstanden wäre, stimmen diese Zahlen nicht. Die Analysen deuten vielmehr auf ein complicirteres Condensationsprodukt der Formel $C_{18}H_{18}O_3$, welches man sich aus der Vereinigung zweier Molecüle Phenol mit zwei Molecülen Acrolein unter Bildung eines Molecüls Wasser entstanden denken kann, nach der Gleichung:

$$2C_3H_4O + 2C_6H_5OH = C_{18}H_{18}O_3 + H_2O.$$

Reichl l. c. erhitzte zur Darstellung seiner Farbstoffe Phenol mit Glycerin und concentrirter Schwefelsäure. Um die Bildung einer Sulfosäure bei dieser Reaction zu vermeiden, ersetzte ich die Schwefelsäure durch Kaliumhydrosulfat und wiederholte den Versuch unter

den in der Litteratur angegebenen Bedingungen. Als Endprodukt dieser Reaction erhielt ich eine braune, pechartige Schmelze, welche an Wasser nur die anorganischen Salze und etwas unverbrauchtes Phenol abgab. Um das Phenol vollständig zu entfernen, behandelte ich die mit Wasser ausgekochte Masse mit einem kräftigen Wasserdampfstrome, bis Eisenchlorid im Destillate keine Färbung mehr erzeugte. Die zurückbleibende harzartige Masse löste sich vollständig in verdünnter Natronlauge und liess beim Uebersättigen mit verdünnten Säuren hellbraune Flocken fallen, welche durch anhaftende Schmieren leicht zusammenbackten. Durch sehr oft wiederholtes Lösen und Fällen und durch Anwendung fraktionirter Fällung gelangte ich endlich zu einem hellbraunen Pulver, welches mit dem oben beschriebenen die grösste Aehnlichkeit zeigte. Löslichkeit, Verhalten gegen Reagentien, Krystallisationsunfähigkeit und die Resultate der Analysen sind genau dieselben, wie die des oben beschriebenen Produktes aus Acrolein und Phenol.

Die Körper, welche beim Nitriren und Bromiren entstehen, sind den entsprechenden Derivaten der ersten Substanz durchaus ähnlich. Die Oxydationsversuche lieferten für das Produkt aus Glycerin und Phenol dasselbe Resultat, wie es oben für die Verbindung aus Acrolein und Phenol gesagt worden ist.

Aus den verschiedenen Eigenschaften, welche die von Reichl erhaltenen Glycereine gegenüber dem von mir erhaltenen Körper zeigen, glaube ich mit einiger Sicherheit schliessen zu können, dass die beiden Produkte verschiedenartig constituirt sind. Aus Glycerin und Phenol erhielt Reichl eine dunkelrothgelbe Schmelze, die von mir erhaltenen waren immer braun oder braunschwarz gefärbt. Die Glycereine lösen sich in kochendem Wasser, während die von mir erhaltene Substanz höchstens in siedendem Wasser zusammenbackt. Die Gly-

cereine färben sich roth mit Ammoniak, mit fixen und mit kohlensauren Alkalien; sie geben farbige Lacke. Der von mir erhaltene Körper besitzt durchaus keine Neigung Farbtöne zu geben. Schliesslich möchte ich noch darauf hinweisen, dass Reichl bei der Analyse Werthe erhalten hat, welche mit den von mir oben mitgetheilten gar nicht stimmen.

Da es sich voraussehen liess, dass eine weitere Bearbeitung dieses Produktes zu keinen Resultaten mehr führen würde, unternahm ich die Versuche über die Condensation des Benzaldehyds mit Phenolen.

Benzaldehyd und Phenol.

Kaliumhydrosulfat condensirt ein Molecül Benzaldehyd mit zwei Molecülen Phenol bei einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler auf ungefähr 200°. Die Reactionsmasse verdickt sich und nimmt allmählich eine röthliche Farbe an. Nach Beendigung der Reaction wurde das gesammte Produkt in verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnten Säuren gefällt. Der Niederschlag ist nicht farblos, sondern röthlich.

Versetzt man die alkoholische Lösung der neuen Verbindung mit Salzsäure und kocht kurze Zeit mit etwas Zink am Rückflusskühler, so wird die rothe Färbung schnell weggenommen und man erhält nach dem Abdestilliren des Alkohols ein vollständig weisses Produkt, welches beim Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol farblose Nadeln vom Smp. 161° liefert.

Die Analyse nach der Methode von Kopfer ergab folgende Zahlen:

0,2405 grm Substanz erzeugten 0,7275 grm CO_2 und 0,1320 grm H_2O.

Ber. für	Gef.
$C_{19} = 82{,}60\ \%$	82,49 %
$H_{16} = 5{,}80\ \%$	6,09 %
$O_2 = 11{,}60\ \%$	—

Die Substanz ist also Leukobenzaurin, entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHO + 2C_6H_5OH = HC{-}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4OH\end{matrix}{-}C_6H_4OH + H_2O.$$

O. Döbner[1]) erhielt zuerst diesen Körper durch Reduction des Farbstoffes, welchen er mit dem Namen „Benzaurin" belegt. Diesen Farbstoff stellte er dar durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol, ein Vorgang, welcher sich folgendermassen versinnlichen lässt:

$$C_6H_5CCl_3 + 2C_6H_5OH = C{-}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4O\end{matrix}{-}C_6H_4OH + 3HCl.$$

Er gelangte beim Behandeln des Benzaurins mit nascirendem Wasserstoff zum Dioxytriphenylmethan oder Leukobenzaurin, was die Gleichung:

$$C{-}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4O\end{matrix}{-}C_6H_4OH + H_2 = HC{-}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4OH\end{matrix}{-}C_6H_4OH$$

ausdrückt.

O. Fischer[2]) stellte in anderer Weise das Leukobenzaurin dar. Er liess salpetrige Säure auf Diamidotriphenylmethan wirken und erhielt dasselbe Dioxytriphenylmethan, nach der Formel:

$$HC{-}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4NH_2\end{matrix}{-}C_6H_4NH_2 + 2HNO_2 = HC{-}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4OH\end{matrix}{-}C_6H_4OH + 2H_2O + 2N_2.$$

Sämmtliche Eigenschaften, welche in der Litteratur angegeben sind, kann ich bestätigen.

Dass das Produkt, welches aus Benzaldehyd und Phenol erhalten wird, nicht sofort farblos erscheint, kann kein Befremden erregen, wenn man die Eigenschaft des Leukobenzaurins beachtet, sich beim Erhitzen für sich, leichter noch in alkalischer Lösung, zu oxydiren.

---

1) O. Döbner, B. XI, 1236 und XII, 1462.

2) O. Fischer, Ann. 206, 153.

Es ist mir ebensowenig wie O. Döbner l. c. gelungen, das Benzaurin in reinem Zustande durch Oxydation des Leukobenzaurins zu erzeugen. Versuche die warme alkalische Lösung durch einen Luftstrom zu oxydiren, gaben ebensowenig befriedigende Resultate, wie etwa die Oxydation der essigsauren Lösung mittelst Kaliumbichromat.

Ich versuchte nunmehr die Einwirkung des Kaliumhydrosulfats auf

Benzaldehyd und Resorcin.

Das Gemisch von einem Molecül Benzaldehyd mit zwei Molecülen Resorcin zeigt auf 100 bis 120° erhitzt keinerlei Veränderung. Selbst nach längerem Verweilen im Oelbade bei 150° ist die Condensation dieser beiden Substanzen eine höchst geringe. Ganz anders gestaltet sich aber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Resorcin, wenn man der Mischung derselben ein Condensationsmittel zusetzt. Bei Anwesenheit einer der angewandten Gewichtsmenge des Resorcins gleichen Menge von Kaliumhydrosulfat, erfolgt schon auf dem Wasserbade vollständige Condensation in höchstens 4 Stunden. In der Hälfte der Zeit ist die Condensation bei 120° vollendet.

Die Schmelze, welche resultirt, ist vollständig in verdünnter Natronlauge löslich. Auf Zusatz verdünnter Säuren, am besten von Essigsäure, fällt das entstandene Condensationsprodukt in quantitativer Menge aus. Dasselbe ist jedoch nicht farblos, sondern es hat sich ein Theil, zuerst durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf die Schmelze, dann besonders aber später auf die alkalische Lösung, oxydirt. Es ist dieses dieselbe Erscheinung, wie sie oben beim Leukobenzaurin besprochen wurde. Zink nimmt die Farbe der alkoholischen und salzsauren Lösung sofort hinweg.

Die Lösung des reducirten Körpers in wässrigem Alkohol gibt farblose Nadeln, welche bei 171° schmelzen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des-

selben sind die, welche O. Döbner[1]) für das Leukoresorcinbenzein angibt. Döbner erhielt das Leukoresorcinbenzein oder Tetraoxytriphenylmethan nach dem zur Darstellung des Leukobenzaurins angewandten Verfahren aus Benzotrichlorid und Resorcin und darauffolgender Reduction mit nascirendem Wasserstoff, wie folgende Gleichungen zeigen:

I. $$C_6H_5CCl_3 + 2C_6H_4(OH)_2 = C(C_6H_5)(C_6H_3(OH)_2)(C_6H_3(OH)O) + 3HCl$$

II. $$C(C_6H_5)(C_6H_3(OH)_2)(C_6H_3(OH)O) + H_2 = HC(C_6H_5)(C_6H_3(OH)_2)(C_6H_3(OH)_2)$$

Die Darstellung des Tetraoxytriphenylmethans aus Benzaldehyd und Resorcin würde sich dagegen nach folgender Formel vollzogen haben:

$$C_6H_5CHO + 2C_6H_4(OH)_2 = HC(C_6H_5)(C_6H_3(OH)_2)(C_6H_3(OH)_2) + H_2O.$$

Eine Analyse nach der Methode von Kopfer ausgeführt, ergab aus 0,2475 grm Substanz 0,6710 grm CO_2 und 0,1165 grm H_2O.

Ber. für	Gef.
$C_{19} = 74{,}03\ \%$	73,93 %
$H_{16} = 5{,}19\ \%$	5,23 %
$O_4 = 20{,}78\ \%$	—

Die Versuche durch Oxydation zum Resorcinbenzein zu gelangen, schlugen ebenso fehl, wie es beim Leukobenzaurin bereits erwähnt ist.

Noch sehr wenig bekannt ist die Classe der Phenylnaphtylmethanderivate, d. h. derjenigen Verbindungen,

1) O. Döbner, B. XIII, 611.

welche sich vom Triphenylmethan in der Weise ableiten, dass zwei Phenylreste durch zwei Naphtylgruppen ersetzt sind. Zu dieser Reihe dürfte die Verbindung gehören, welche erhalten wird aus

Benzaldehyd und α-Naphtol.

Die Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Naphtol erfolgt nur dann glatt und leicht, wenn man — bei Gegenwart von Kaliumhydrosulfat — die Reaction bei 120° vor sich gehen lässt. Den Verlauf der Reaction zeigt die Gleichung:

$$C_6H_5CHO + 2C_{10}H_7OH = HC\begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_6OH\end{matrix} - C_{10}H_6OH + H_2O.$$

Steigert man die Temperatur auf 150° oder noch höher, so bildet sich eine grosse Menge eines in Natronlauge unlöslichen Körpers, welcher durchaus keine Eigenschaften besitzt, die zur näheren Untersuchung einladen. Es dürfte diese Substanz wohl ein Anhydrid des Hauptproduktes der Reaction sein.

Wie bemerkt, ist der grössere Theil der Schmelze in verdünnter Natronlauge löslich. Filtrirt man die alkalische Lösung und setzt dann Essigsäure hinzu, so erhält man eine reichliche Fällung röthlichbrauner Flocken. Zur weiteren Reinigung dieses noch durch etwas α-Naphtol verunreinigten Produktes fand ich es zweckmässig, einen Ueberschuss von Essigsäure zuzufügen und auf dem Wasserbade zu erhitzen. Die Flocken sintern langsam zusammen und sind in diesem Zustande vorzüglich leicht von der überstehenden Flüssigkeit zu trennen. Diese Trennung wird in der Hitze vorgenommen, weil sich dann das unveränderte α-Naphtol fast so gut wie vollständig in Lösung befindet.

Die vollständige Reinigung dieses Körpers, welchen man wohl mit dem Namen „Leuko-α-Naphtolbenzein" belegen könnte, erheischt die Wiederholung der vorhin beschriebenen Operation.

Es fällt übrigens nicht schwer, ihn in fast theoretischer Menge zu erhalten, wenn man die angegebenen Bedingungen erfüllt und die Reactionsdauer auf etwa 4 bis 5 Stunden bemisst.

Von allen Eigenschaften des Dioxyphenyldi-α-Naphylmethans ist seine leichte Oxydirbarkeit in alkalischer Lösung die am meisten charakteristische. Die farblose Lösung nimmt langsam zuerst eine röthlichbraune, dann schmutzig grüne Farbe an und lässt auf Säurezusatz braunrothe Flocken fallen. Will man den Körper vollständig farblos haben, so muss man ihn reduciren. Die Reduction in alkalischer Lösung mit Zink und Salzsäure vorzunehmen ist kaum möglich wegen der geringen Löslichkeit der Substanz in verdünntem Alkohol. Besser ist zu diesem Zwecke die Eisessiglösung geeignet. Die Lösung in überschüssigem Eisessig mit 10% Wasser versetzt und mit Zinkstaub behandelt, wird sofort entfärbt. Die farblose Lösung filtrirt man sodann vom überschüssig zugesetzten Zinkstaub und dessen Verunreinigungen ab und lässt das Filtrat in heisses Wasser laufen.

Das Leuko-α-Naphtolbenzein wird auf diese Weise in farblosen Flocken erhalten, welche anhaltend mit heissem Wasser gewaschen werden müssen, um anhaftende anorganische Salze zu entfernen. Der Körper bleibt nur für kurze Zeit farblos. Selbst in vollständig trocknem Zustande oxydirt er sich langsam in Berührung mit der atmosphärischen Luft.

In absolutem Alkohol, Chloroform, Aether, Aceton, Benzol, Eisessig ist die Verbindung ungemein leicht, in verdünntem Alkohol und Ligroin schwer löslich. Es gelang nicht aus irgend einem Lösungsmittel gut ausgebildete Krystalle zu erhalten. Aus Alkohol von 75% setzen sich langsam undeutlich krystallinische Aggregate ab.

Das zur Analyse verwandte Material war im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und ist nach der Kopfer'schen Methode analysirt.

I. 0,2273 grm Substanz erzeugten 0,1104 grm H_2O.

II. 0,2528 grm Substanz gaben 0,7971 grm CO_2 und 0,1251 grm H_2O.

III. 0,2630 grm Substanz gaben 0,8286 grm CO_2 und 0,1260 grm H_2O.

Ber. für	Gef.		
	I.	II.	III.
$C_{27} = 86,17$ %	—	85,99 %	85,93 %
$H_{20} = 5,32$ %	5,39 %	5,49 %	5,32 %
$O_2 = 8,51$ %	—	—	—

Das Leuko-α-Naphtolbenzein beginnt um 140° sich zu bräunen. Gegen 160° gibt es eine dickflüssige schwarze Masse, welche sich bei höherer Temperatur zersetzt.

Ebenso wie Benzaldehyd condensirt sich auch m-Nitrobenzaldehyd und Benzaldehydsulfosäure (s. u.) mit Phenol, Resorcin und den Naphtolen. Die entstehenden Körper beanspruchen kein besonderes Interesse; sie sollen hier nur flüchtig erwähnt werden, weil mittelst Kaliumhydrosulfat diese Reactionen genau ebenso leicht und glatt verlaufen, wie es oben vom nicht substituirten Benzaldehyd beschrieben ist.

Condensation von Aldehyden mit tertiären, aromatischen Aminen.

Die Condensation von Benzaldehyd und m-Nitrobenzaldehyd mit tertiären, aromatischen Aminen ist bereits, wie oben (Einleitung) angegeben, mittelst Chlorzink ausgeführt. Das Kaliumhydrosulfat ersetzt das Chlorzink in jeder Weise und die erhaltenen Produkte lassen sich mindestens ebenso leicht reinigen, wie die mit Chlorzink erhaltenen.

Das leicht zugängliche Dimethylanilin wurde zu diesen Versuchen gewählt.

Benzaldehyd und Dimethylanilin. Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

Die Mischung von einem Molecül Benzaldehyd mit zwei Molecülen Dimethylanilin und einer der Gewichtsmenge der beiden Reagentien etwa gleichen Menge von Kaliumhydrosulfat wird, nach einer Reihe von Versuchen, am besten während 5 Stunden auf 120° erhalten. Die im Anfang der Operation dünnflüssige Masse verdickt sich stetig.

Zuletzt entsteht eine kaum mehr flüssig zu nennende, homogene Schmelze.

Während der Dauer der Reaction ist es räthlich, von Zeit zu Zeit die Schmelze umzurühren; ein häufiges Rühren ist jedoch durchaus nicht erforderlich.

Die fertige Reactionsmasse, welche nicht mehr nach Benzaldehyd oder Dimethylanilin riechen darf, löst sich leicht in heissem Wasser. Aus der kalten Lösung fällt Ammoniak die freie Leukobase des Bittermandelölgrüns in Gestalt weisser Flocken. Waren die angewandten Reagentien nicht rein, so backen diese Flocken zusammen. Im anderen Falle erhält man die Base in kurzer Zeit als weisses Pulver, welches sich leicht von der Lauge trennen lässt.

Sollten anhaftende Schmieren die Leukobase verunreinigen, so genügt es, sie kurze Zeit einem kräftigen Dampfstrome auszusetzen, um sämmtliche Verunreinigungen leicht und vollständig zu entfernen.

Einer anderen Reinigungsmethode sei hier noch Erwähnung gethan. Sie hat sich als ebenso bequem, wie durchgreifend bewährt. Das Verfahren besteht einfach darin, dass man die schwefelsaure Lösung mit Thierkohle kocht und nöthigenfalls diese Operation wiederholt.

Als Lösungs- resp. Krystallisationsmittel für die freie Base finden sich Benzol und Alkohol angegeben. Nach meinen Erfahrungen dürfte sich am besten das Ligroin dazu eignen. Die Leukobase krystallisirt aus diesem Mittel in prächtigen, farblosen Nadeln, welche schon nach dem zweiten Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 102° zeigten.

Die Eigenschaften der Leukobase sind zur Genüge in der Litteratur verzeichnet.

Bei der Analyse erhielt ich aus 0,2250 grm Substanz 0,6810 grm CO_2 und 0,1685 grm H_2O.

	Ber.	Gef.
C_{23}	= 83,64 %	83,35 %
H_{26}	= 7,88 %	8,32 %
N_2	= 8,48 %	—

Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan wurde erhalten von O. Fischer[1]) durch Behandeln von Benzaldehyd oder Benzalchlorid mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink.

Die Reaction zwischen Benzaldehyd und Dimethylanilin stellt sich folgendermassen dar:

$$C_6H_5CHO + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = HC\begin{<}{C_6H_5}{C_6H_4N(CH_3)_2}{C_6H_4N(CH_3)_2} + H_2O.$$

Wird Benzalchlorid angewandt, dann gestaltet sich der Verlauf nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHCl_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = HC\begin{<}{C_6H_5}{C_6H_4N(CH_3)_2}{C_6H_4N(CH_3)_2} + 2HCl.$$

Ferner erhielt O. Fischer[2]) die Base durch Methyliren von Diamidotriphenylmethan mittelst Jodmethyl bei 130°:

1) O. Fischer, Ann. 206, 122.
2) O. Fischer, B. XII, 1693.

$$HC{-}C_6H_4NH_2 + 4CH_3J = HC{-}C_6H_4N(CH_3)_2 + 4HJ.$$

O. Döbner[1]) stellte die Leukobase dar durch Reduction einer wässrigen Lösung von Malachitgrün mittelst Zink und Salzsäure:

$$C{-}C_6H_4N(CH_3)_2 + H_2 = HC{-}C_6H_4N(CH_3)_2 + HCl.$$

m-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin.
m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan.

m-Nitrobenzaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink erzeugen die nitrirte Leukobase des Bittermandelölgrüns bei 100°, wie E. und O. Fischer[2]) gezeigt haben. Dieser Vorgang lässt sich folgendermassen versinnlichen:

$$NO_2C_6H_4CHO + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = HC{-}C_6H_4NO_2 + H_2O.$$

Es lag nahe das Verhalten des m-Nitrobenzaldehyds gegen Dimethylanilin bei Anwesenheit von Kaliumhydrosulfat ebenfalls zu prüfen, besonders deshalb, weil es bekannt ist, dass Chlorzink in der Hitze auf viele Nitrokörper unter Bildung von Schmieren einwirkt.

Schon auf dem Wasserbade spaltet das Gemisch der drei Körper Wasser ab, wie deutlich zu beobachten ist. Eine energische Condensation findet bei 120° statt und ist selbst bei grösseren Quantitäten — etwa 100 grm des Gemisches von Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin — in ca. 3 Stunden beendet.

Was die Menge des angewandten Kaliumhydrosulfats anbetrifft, so wurde es für zweckmässig befunden,

1) O. Döbner, B. XI, 1239; XIII, 2228.

2) E. und O. Fischer, B. XII, 802; vergl. O. Fischer und J. Ziegler, B. XIII. 672.

ebenso viel von diesem Reagenz, wie Dimethylanilin an Gewicht zu nehmen.

Die Reinigung der nitrirten Leukobase gestaltet sich genau ebenso, wie die der nicht nitrirten.

Aus Alkohol krystallisirt die freie Base zuerst in Warzen, beim Umkrystallisiren in Prismen. Aus Aceton erhielt ich Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 152° wie angegeben.

Die Analyse ergab aus 0,2600 grm Substanz, 0,6975 grm CO_2 und 0,1600 grm H_2O.

	Ber.	Gef.
C_{23}	= 73,60 %	73,17 %
H_{25}	= 6,66 %	6,83 %
N_3	= 11,20 %	—
O_2	= 8,53 %	—

Wie E. und O. Fischer [1]) gefunden haben, wird durch nascirenden Wasserstoff die m-Nitroleukobase in die entsprechende Amidobase übergeführt. Diese Umwandlung der Nitrobase wurde zur Charakterisirung derselben ebenfalls vorgenommen. Das

Tetramethyltriamidotriphenylmethan

entsteht leicht beim Behandeln der in überschüssiger Salzsäure gelösten Nitroleukobase mit Zink:

$$HC{-}\begin{cases}C_6H_4NO_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases} + 3H_2 = HC{-}\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases} + 2H_2O.$$

Das Zink scheint bei dieser Reaction den Vorzug zu verdienen, weil ein von mir zuerst mit Zinn dargestelltes Präparat nicht ganz dieselben Eigenschaften zeigte, wie das später mittelst Zink reducirte Produkt. Allem Anschein nach hatte das Zinn durch die heftige Reduktion, welche es in der salzsauren Lösung hervorruft, tiefer gehende Zersetzungen der Amidoleukobase veranlasst.

1) E. und O. Fischer, B. XII, 803.

Das mit Zink dargestellte Präparat zeigte die von E. und O. Fischer angegebenen Eigenschaften. Nach mehrmals wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroin erhielt ich völlig weisse, zu kugeligen Gruppen vereinigte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 130° lag.

Die Analyse ergab aus 0,2522 grm Substanz 0,7379 grm CO_2 und 0,1829 grm H_2O.

	Ber.	Gef.
C_{23}	= 80,00 %	79,79 %
H_{27}	= 7,82 %	8,05 %
N_3	= 12,17 %	—

Auf Zusatz von Platinchlorid gibt die salzsaure Lösung der Base einen gelben Niederschlag. Derselbe von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und getrocknet, färbt sich selbst in trocknem Zustande an der Luft langsam grün. Aus einer Mischung von Alkohol und Salzsäure lässt er sich leicht umkrystallisiren und fällt in Form gelber Blättchen aus der heissen Lösung.

Die Analyse dieses Salzes ergab aus 0,2582 grm Substanz 0,0671 grm Pt. Dieses ergibt für das Platinsalz die Zusammensetzung: $C_{23}H_{27}N_3 . 2HCl + PtCl_4$.

	Ber.	Gef.
Pt	= 26,07 %	25,98 %.

Wie die Phenole condensiren sich auch die tertiären, aromatischen Amine mit Benzaldehydsulfosäure.

Die Benzaldehydmonosulfosäure.

$$C_6H_4{}^{CHO}_{SO_3H}.$$

Gelegentlich seiner Untersuchung über die Einwirkung der Schwefelsäure und ihres Anhydrids auf Benzol und Benzoësäure gedenkt Mitscherlich [1]) auch eines

1) Mitscherlich, Poggendorff's Ann. XXI, 287.

Produktes, entstanden durch die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzaldehyd:

$$C_6H_5CHO + SO_3 = C_6H_4\begin{matrix}CHO\\SO_3H.\end{matrix}$$

Ferner erwähnt er die säureartige Natur dieses Oels, seine Wasserlöslichkeit und dass durch Sättigen mit Basen daraus mehr oder weniger lösliche Salze entstehen. Eine weitere Ausführung dieser Notiz hat er nicht gegeben.

Engelhardt[1]) führte 30 Jahre später die Untersuchung der angedeuteten Substanz aus. Auch er nahm zu ihrer Darstellung Schwefelsäureanhydrid, wobei es ihm jedoch nicht gelang einen einheitlichen Körper zu erhalten. Er trennte das Baryumsalz des Säuregemisches in einen schwer und einen leicht krystallisirenden Theil. Der letztere erwies sich als benzaldehydmonosulfosaures Baryum, wogegen der leicht lösliche und schwer krystallisirende Antheil das disulfosaure Salz gewesen sein dürfte, eine Annahme, welche durch die mitgetheilte Analyse mehr als wahrscheinlich gemacht wird. Es berechnet sich der Baryumgehalt in $C_6H_3\begin{matrix}CHO\\(SO_3)_2\end{matrix}Ba$ zu 31,14 %, Engelhardt findet in dem schwer krystallisirenden Salze 38,8 % Ba.

Aus dieser Untersuchung lässt sich ersehen, dass man zur Darstellung reiner Benzaldehydmonosulfosäure Schwefelsäureanhydrid nicht verwenden kann.

Versucht man die Sulfurirung des Benzaldehyds mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure vorzunehmen, so gelingt es in keiner Weise ein befriedigendes Resultat zu erhalten. Benzaldehyd und concentrirte Schwefelsäure mischen sich unter Erwärmung, eine Sulfurirung findet jedoch nur in geringem Masse statt. Eine kräftigere Einwirkung ist auch selbst durch längeres Erwärmen auf 100° und höher kaum hervorzurufen. Bei höherer Temperatur wirkt die Schwefelsäure nur verkohlend. Eine

1) Engelhardt, Zeitschr. Chem. u. Pharm. 1864, 42, 85.

Mischung von einem Volum concentrirter mit einem Volum rauchender Schwefelsäure wirkt nicht viel energischer.

Die Mischung von Benzaldehyd mit rauchender Schwefelsäure erhitzt sich sehr stark und die Substanzen reagiren unter Entwickelung von Schwefeldioxyd auf einander, ein Verlauf, welcher nicht erwünscht ist, denn das Produkt der Reaktion ist ein Oel von dickflüssiger Consistenz, welches sich zwar vollständig in Wasser löst, aber tiefbraunschwarz gefärbt ist und augenscheinlich Produkte einer tiefergehenden Zersetzung enthält.

Die Heftigkeit dieser Reaction lässt sich mit Leichtigkeit mässigen, wenn man folgendermassen verfährt: Ein Volum Benzaldehyd wird eingetröpfelt in zwei Volum rauchende Schwefelsäure und zwar so, dass die Temperatur der Reaction 50° nicht übersteigt. Zeigt, nach vollendeter Eintragung, eine Probe des Gemisches in Wasser gegossen keine Trübung und keinen Geruch nach Benzaldehyd mehr, so wird die Gesammtmenge des Reactionsgemisches in viel Wasser eingetragen und mit Baryumcarbonat gesättigt.

Ist die Bildung der Sulfosäure nach vollendeter Eintragung des Benzaldehyds noch nicht vollständig erfolgt, dann erhitzt man das Reactionsgemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade auf ca. 80°, was die Reaction nach höchstens einer halben Stunde zu einer vollendeten macht.

Die Lösung des Baryumsalzes ist farblos. Eingedampft und bei 100° zur Trockne gebracht, gibt sie ein weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver, welches aus der wässrigen Lösung in Warzen krystallisirt. Die Ausbeute an Baryumsalz ist die theoretische.

Es war nun von Interesse zu erfahren, ob sich bei diesem Prozesse lediglich die Monosulfosäure bilde. Das rohe Baryumsalz wurde deshalb analysirt: 0,5645 grm des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei 175° noch 0,0125 grm Wasser ab, was einem Gehalte von 2,21% Wasser

entspricht. In 0,5425 grm dieses trocknen Salzes wurde der Baryumgehalt durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Es resultirte 0,2470 grm $BaSO_4$, entsprechend 26,79 % Ba.

Für $C_{14}H_{10}O_8S_2Ba = C_6H_4(SO_3)Ba(SO_3)C_6H_4$
$\quad\quad\quad

wohlausgebildeten Säulen mit 5 Molekülen Krystallwasser.

Der Krystallwassergehalt des Salzes wurde durch Trocknen bei 175° bis zum constanten Gewicht, das Magnesium durch Fällen als phosphorsaures Ammon-Magnesium bestimmt.

0,9370 grm Substanz gaben 0,1935 grm H_2O, entsprechend 20,65 %. Die übrig bleibenden 0,7330 grm des trocknen Salzes lieferten 0,2045 grm $Mg_2P_2O_7$, was einem Magnesiumgehalt von 6,03 % entspricht.

	Ber.	Gef.
H_2O	= 18,59 %	20,65 %
Mg	= 6,09 %	6,03 %.

Zur Krystallwasserbestimmung musste lufttrockne Substanz angewandt werden, weil das Salz im Exsiccator verwittert.

Die Benzaldehydsulfosäure condensirt sich, bei Anwesenheit von Kaliumhydrosulfat, mit Phenolen und tertiären, aromatischen Aminen. Wie der Versuch gelehrt hat, ist es jedoch durchaus nicht erforderlich zu diesen Reactionen die freie Säure anzuwenden; das Baryumsalz ist dafür ebenso brauchbar. Die Mischung eines Phenols oder Amins, gleichgültig von welchem, mit benzaldehydsulfosaurem Baryum und Kaliumhydrosulfat spaltet bei 120° sehr energisch Wasser ab. Dabei entstehen die sulfosauren Salze der entsprechenden, oben beschriebenen Leukokörper. Die Sulfosäuren und deren Salze, sowohl der Leukobasen, wie der Farbbasen, zeichnen sich durch ihre ungemein grosse Löslichkeit in Wasser aus.

Condensation von Alkoholen mit Phenolen.

Die Vereinigung von Alkoholen mit freien Phenolen zu Phenoläthern konnte bis jetzt einigermassen glatt nur

mit Hülfe des Phosphoroxychlorids oder des Phosphorpentoxyds bewerkstelligt werden. M. Nencki[1]) stellte auf diese Weise Phenoläther der Oxalsäure und der Benzoesäure dar. Die Bildung des Benzoesäurephenylesters würde sich folgendermassen gestaltet haben:

$$C_6H_5OH + C_6H_5COOH = C_6H_5{-}O{-}O{-}C{-}C_6H_5 + H_2O.$$

Wie Liebmann[2]) gezeigt hat, wirkt Chlorzink condensirend auf ein Gemisch von Phenol mit Alkoholen; es bilden sich bei dieser Reaction wesentlich Substitutionsprodukte nach der Formel:

$$C_6H_5OH + C_4H_9OH = C_6H_4\begin{matrix}C_4H_9\\OH\end{matrix} + H_2O.$$

Diese Reactionen scheinen nur dann glatt zu verlaufen, wenn ein gegen Zinkchlorid widerstandsfähiger Alkohol zur Anwendung kommt. Wie schon oben (Einleitung) gesagt worden ist, besteht ein kaum zu umgehender Uebelstand, welcher mit der Anwendung des Zinkchlorids verknüpft ist, darin, dass es auf den Methylalkohol und Aethylalkohol ätherbildend, besonders auf den Gährungsamylalkohol unter Bildung von Kohlenwasserstoffen einwirkt und dass es dementsprechend die mehratomigen Alkohole und Phenole in anhydridartige Verbindungen verwandelt.

Bei dieser Sachlage schien es angezeigt das Kaliumhydrosulfat auf seine Wirksamkeit auch für diese Fälle zu prüfen.

Methylalkohol und Phenol.

Erhitzt man ein Molecül Phenol mit einem Molecül Methylalkohol bei Gegenwart von etwa ein bis zwei Molecülen Kaliumhydrosulfat am Rückflusskühler, so ist auch selbst nach tagelangem Kochen keine Einwirkung wahrzunehmen. Die angewandten Substanzen lassen sich unverändert, quantitativ, mit Leichtigkeit wiedergewinnen.

1) M. Nencki, J. f. pr. Ch. 25, 273.

2) A. Liebmann, B. XIV, 1842. XV, 150 und XV, 1990.

Kaum ein besseres Resultat gaben die Versuche, die, in den angegebenen Verhältnissen, in Röhren eingeschlossenen Substanzen, längere Zeit auf 120—150° zu erhitzen.

Eine Ausdehnung der Reactionsdauer auf 10 Stunden bei 180°, bewirkt auch nur eine geringe Veränderung des Röhreninhalts. Natronlauge löst denselben vollständig bis auf eine geringe Menge eines Oels, welches nach Anisol riecht. Der nicht verbrauchte Methylalkohol verwandelt sich bei dieser Reaction in Methyläther nach der Gleichung:

$$2CH_3OH = CH_3{}^{-}O{}^{-}CH_3 + H_2O,$$

weshalb sich die Röhren mit bedeutendem Druck öffnen.

Zwei Wege konnten nun versucht werden zur Erreichung einer vollständigeren Reaction. Einmal Erhöhung der Temperatur, dann Verlängerung der Reactionsdauer.

Die Versuche erstreckten sich demzufolge zuerst auf die Einwirkung einer höheren Temperatur als 180°, also bis etwa 250°. Bei 220—230° platzte die Mehrzahl der Röhren; diejenigen aber, welche bis 250° intact geblieben waren, entliessen beim Oeffnen Schwefeldioxyd. Es hatte sich bei diesen Versuchen etwas mehr des in Alkali unlöslichen Oels gebildet, als bei den oben beschriebenen.

Es schien also am zweckmässigsten zu sein, die Temperatur von 180° beizubehalten, die Reactionsdauer jedoch zu verlängern. Zuerst wurde die Länge der Zeit auf 25, später auf 50 Stunden bemessen. Das Resultat dieser Versuchsreihe stellte sich folgendermassen dar: Zur möglichst vollständigen Umsetzung von Phenol mit Methylalkohol, bei Anwesenheit von trocknem[1]) Kaliumhydrosulfat, ist es vortheilhaft einen Ueberschuss von Methylalkohol zu nehmen. Die Menge des zu verwen-

1) Um Kaliumhydrosulfat vollständig zu trocknen, genügt es, dasselbe kurze Zeit auf ca. 150° zu erhitzen.

denden Kaliumhydrosulfats braucht die Gewichtsmenge des Alkohol und Phenolgemisches nicht zu übersteigen. Die Vergrösserung der Ausbeute bei längerem Erhitzen als 30 Stunden auf 180° steht in keinem Verhältniss zu der Länge der Zeit, um welche man noch die Reactionsdauer vergrössert.

Die Einschmelzröhren zeigen nach dem Oeffnen, was unter geringem Druck von statten geht, am Boden das gesinterte Kaliumhydrosulfat, darüber ein nach Anisol riechendes Oel. Fügt man zu diesem Oele Natronlauge im Ueberschuss und schüttelt die alkalische Lösung mit Aether aus, so erhält man nach dem Abtreiben des Aethers das entstandene Anisol. Die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, liefert das unverbrauchte Phenol zurück (Sdp. 180—182°). Kresol war nicht nachzuweisen.

Wie gesagt, erweist sich der in Natronlauge unlösliche Theil als Anisol oder Methylphenyläther. Dieser Aether wurde zuerst dargestellt von Cahours [1]) durch Destillation von Anissäure mit Baryt:

$$C_6H_4{}^{OCH_3}_{COOH} + BaO = C_6H_5OCH_3 + BaCO_3$$

und durch Erhitzen von salicylsaurem Methylester mit Baryt:

$$C_6H_4{}^{OH}_{COOCH_3} + BaO = C_6H_5OCH_3 + BaCO_3.$$

Ferner stellte er Anisol dar durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenol in alkalischer Lösung:

$$C_6H_5OK + CH_3J = C_6H_5OCH_3 + KJ.$$

Die hier beschriebene Synthese des Methylphenyläthers würde sich in folgender Weise gestaltet haben:

$$C_6H_5OH + CH_3OH = C_6H_5OCH_3 + H_2O.$$

Die von Cahours mitgetheilten Angaben über die Eigenschaften des Anisols sind zu bestätigen; nur der Siedepunkt dieser Verbindung wurde höher gefunden.

1) Cahours, Ann. 41, 69. 48, 65. 52, 327. 78, 226.

Bei normalem Druck und Quecksilbersäule ganz im Dampf, ist der Sdp. 156—158° (Cahours 152°). Zur Bestätigung dieser Angabe wurde Anisol von Kahlbaum auf seinen Siedepunkt geprüft und zwar ganz unter denselben Bedingungen. Auch in diesem Falle ergab sich der Siedepunkt zu 156—158°.

Analysen wurden nach der Methode von Kopfer (I) und mit Kupferoxyd (II) ausgeführt.

I. 0,1860 grm Substanz gaben 0,5284 grm CO_2 und 0,1260 grm H_2O.

II. 0,2425 grm Substanz gaben 0,6820 grm CO_2 und 0,1645 grm H_2O.

Ber.	Gef.	
	I.	II
$C_7 = 77{,}77\,\%$	77,47 %	77,70 %
$H_8 = 7{,}40\,\%$	7,43 %	7,53 %
$O = 14{,}81\,\%$	—	—

Die Reaction zwischen Phenol und Methylalkohol liefert also unter den angegebenen Bedingungen Anisol, d. h. einen Aether. Nach der oben (Einleitung) gegebenen Definition hat das Kaliumhydrosulfat somit hier keine Condensation, sondern eine Aetherificirung bewirkt.

Es war nun auch von Interesse, die Einwirkung eines Alkohols mit mehreren Kohlenstoffatomen im Molecül auf Phenol kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde der Isobutylalkohol gewählt.

Isobutylalkohol und Phenol.

Ein Molecül Phenol, ein Molecül Isobutylalkohol und eine den beiden Reagentien zusammen etwa gleiche Gewichtsmenge von trocknem Kaliumhydrosulfat zeigen, 10—12 Stunden auf 180° erhitzt, eine so gut wie vollständige Umsetzung. Dabei ist es zweckmässig, die Menge

des Isobutylalkohols etwas zu vergrössern, andernfalls bleibt ein Theil des Phenols unverändert.

Der flüssige Antheil des Röhreninhalts löst sich etwa zur Hälfte leicht in verdünnter Natronlauge (von etwa 5 %). Mit concentrirter Lauge gibt er ein Magma von in Wasser löslichen Krystallen, welche reichlich mit Oel durchsetzt sind. Der in verdünnter Natronlauge unlösliche Theil ist ein Oel, welches bei der Destillation zwischen 230 und 260 ° übergeht. Seine Reinigung und Eigenschaften sollen weiter unten besprochen werden.

Die alkalische Lösung, mit Aether ausgeschüttelt, um die in ihr noch vorhandenen Antheile der sich nicht mit verdünnter Natronlauge verbindenden Substanz zu entfernen, gibt auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure ein Oel, welches abgehoben und getrocknet den constanten Sdp. 235—236 ° zeigt (Therm. ganz im Dampf). Das Destillat erstarrt sofort beim Erkalten. Die feste Substanz ist in Alkohol, Aether und in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. In siedendem Wasser löst sie sich ziemlich schwer und verflüchtigt sich mit den Dämpfen. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt sie in langen, farblosen Nadeln vom Smp. 99 °.

Die Eigenschaften und die Bildung der Substanz legten die Vermuthung nahe, dass sie in folgender Weise entstanden:

$$C_6H_5OH + C_4H_9OH = C_6H_4\begin{matrix}C_4H_9\\OH\end{matrix} + H_2O,$$

also Isobutylphenol sei. Die Analyse nach der Methode von Kopfer bestätigte dieses:

0,2570 grm Substanz gaben 0,8061 grm CO_2 und 0,2320 grm H_2O,

	Ber.	Gef.
C_{10} =	80,00 %	79,93 %
H_{14} =	9,34 %	9,37 %
O =	10,66 %	—

A. Studer [1]) stellte bereits dieses Phenol dar nach der Gleichung:

$$C_6H_4{}^{C_4H_9}_{NH_2} + HNO_2 = C_6H_4{}^{C_4H_9}_{OH} + H_2O + N_2.$$

A. Liebmann l. c. erhielt es aus Phenol und Isobutyalkohol mittelst Chlorzink. Der Vorgang dieser Reaction ist dem oben bereits versinnlichten gleich:

$$C_6H_5OH + C_4H_9OH = C_6H_4{}^{C_4H_9}_{OH} + H_2O.$$

Dem nach der beschriebenen Reaction erhaltenen Isobutylphenol haftet ein Oel an, welches fast denselben Siedepunkt, wie das Isobutylphenol besitzt und welches nur durch Umkrystallisiren aus Wasser vollständig vom Isobutylphenol zu trennen ist. Sammelt man dieses Oel, trocknet und destillirt es, so bleibt das Thermometer bei 237° constant. Das Destillat zeigt keine Neigung zum Erstarren und ist in kaltem und heissem Wasser so gut wie unlöslich. Schwer löst es sich in verdünnter, leicht und vollständig in concentrirter Natronlauge.

Dasselbe Oel entzieht Lauge von 10—15% dem oben erwähnten unconstant siedenden Oele vom Sdp. 230—260°. Nach dem Fällen aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Trocknen zeigt diese Flüssigkeit sofort den Sdp. 237° und dieselben Eigenschaften, wie sie das vom Isobutylphenol getrennte Oel aufweist.

Die Flüssigkeit riecht dem Isobutylphenol ähnlich, dessen Sdp. 235—236° auch dem des Oels äusserst nahe liegt. Ich vermuthete daher zuerst, es sei Isobutylphenol, welches sich vielleicht im Zustande der Ueberschmelzung befinde, oder welches durch eine Verunreinigung am Erstarren gehindert werde. Diese Annahme bestätigte sich jedoch nicht. Weder ein Krystall des festen Phenols, noch Abkühlen, noch wiederholtes Fraktioniren konnten die Flüssigkeit in den festen Zustand überführen. Zwei Analysen nach der Kopfer'schen Methode gaben Zahlen,

1) A. Studer, B. XIV, 1474.

welche die Reinheit der Substanz ausser Frage stellen und zeigen, dass das Oel dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das feste Isobutylphenol besitzt.

I. 0,2563 grm Substanz lieferten 0,7506 grm CO_2 und 0,2211 grm H_2O.

II. 0,2338 grm Substanz lieferten 0,6851 grm CO_2 und 0,1999 grm H_2O.

Ber.	Gef.	
	I.	II.
$C_{10} = 80{,}00\,\%$	79,92 %	79,92 %
$H_{14} = 9{,}34\,\%$	9,58 %	9,50 %
$O = 10{,}66\,\%$	—	—

Die geringere Löslichkeit in verdünnter Natronlauge, die Leichtlöslichkeit der Kalium- und Natriumverbindung in Wasser und der höhere Siedepunkt unterscheiden das flüssige Isobutylphenol von dem festen derart, dass man wohl geneigt sein dürfte, die flüssige Verbindung als eine isomere der festen anzusehen.

Mit der geringen Menge der gewonnenen Substanz wurden einige Oxydationsversuche angestellt. Zuerst wurde versucht sie in Eisessiglösung mittelst Chromsäure zu einer Oxybenzoesäure zu oxydiren. Die Oxydation ging anscheinend gut und glatt vor sich. Die rein grüne Lösung in Wasser gegossen, liess so gut wie Nichts fallen. Mittelst Aether extrahirt, lieferte die erhaltene Flüssigkeit ein dickflüssiges Oel, welches beim Behandeln mit Wasser erstarrte. Die erhaltene, gelbe, wachsähnliche Masse spottete sämmtlichen Krystallisationsversuchen. In Natronlauge war sie unlöslich. Eine Oxybenzoesäure war also nicht entstanden.

Ein Versuch, das flüssige Isobutylphenol mit Kaliumpermanganat zu oxydiren, blieb ohne Erfolg.

Damit war der geringe Vorrath an Substanz — im Ganzen waren etwa 10 grm dieser Verbindung entstanden — erschöpft.

Der in concentrirter Natronlauge unlösliche Theil

des unconstant siedenden Oels zeigte nach der Behandlung mit Alkali den Sdp. 255°.

Ich vermuthete zuerst, es sei der Isobutylphenylisobutyläther:

$$C_6H_4{}^{C_4H_9}_{OC_4H_9}.$$

Der Versuch, diesen Aether aus festem Isobutylphenol mit Isobutylalkohol und Kaliumhydrosulfat im Rohr bei 180° darzustellen, gab nur die unveränderten Reagentien zurück.

Die Annahme, dieses Oel sei der von Hofmeister[1]), später von Merz und Weith[2]) dargestellte Diphenyläther, bestätigte sich ebenfalls nicht. Nach den l. c. gegebenen Vorschriften versuchte ich das für den Diphenyläther charakteristische Dibromprodukt darzustellen. Das in Schwefelkohlenstoff gelöste Oel nahm wohl die berechnete Menge Brom auf, indem es eine grosse Menge Bromwasserstoff entweichen liess, das resultirende Produkt war jedoch flüssig und zeigte nicht die geringste Neigung zum Erstarren.

Die Analyse des Oels vom Sdp. 255° gab folgendes Resultat:

I. 0,1881 grm Substanz gaben 0,5576 grm CO_2 und 0,1750 grm H_2O.

II. 0,2094 grm Substanz gaben 0,6186 grm CO_2 und 0,1956 grm H_2O.

Daraus berechnet sich:

C =	80,76 %	80,57 %
H =	10,33 %	10,37 %
O =	8,91 %	9,06 %.

Die Zahlen weisen auf eine complicirtere Verbindung des Isobutylalkohols mit Phenol hin. Vielleicht liegt hier in dem Diphenyläther ähnliches Produkt, gebildet aus zwei Molecülen Isobutylphenol vor:

1) Hofmeister, B. III, 747.

2) Merz und Weith, B. XIV, 187.

$$\begin{matrix} C_6H_4(C_4H_9) \\ C_6H_4(C_4H_9) \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Die Analysenwerthe stimmen ungefähr auf eine Verbindung $C_{20}H_{26}O_2$.

Möglicherweise könnte die Substanz ein constant siedendes Gemisch sein, wie ich derartige zu beobachten mehrfach Gelegenheit hatte.

Gährungsamylalkohol und Phenol

wirken unter denselben Bedingungen wie Isobutylalkohol und Phenol aufeinander.

Isoamylphenol [1]) vom Schmelzpunkt 93—94° (Sdp. 248—250°) war leicht zu isoliren.

Ferner erhielt ich auch hier ein unconstant siedendes Oel, welches bei 240° zu destilliren anfing.

Die Voraussicht, hier den oben beschriebenen, durchaus ähnliche Körper zu finden, liess mich diese Reaction nicht weiter verfolgen.

Ich versuchte nunmehr die Einwirkung der Alkohole auf mehrwerthige Phenole kennen zu lernen und begann diese Versuche mit der Reaction zwischen

Methylalkohol und Resorcin.

Wendet man Kaliumhydrosulfat dabei als wasserentziehendes Mittel an, so gelingt die unmittelbare Vereinigung von Resorcin mit Methylalkohol ziemlich leicht.

Ein Molecül Resorcin, gelöst in einem Molecül Methylalkohol, mit ungefähr einem Molecül Kaliumhydrosulfat in Röhren eingeschlossen und ca. 10 Stunden auf 180° erhitzt, geben den Resorcinmonomethyläther bis zu 80 % der theoretischen Ausbeute, nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2 + CH_3OH = C_6H_4\begin{matrix} OCH_3 \\ OH \end{matrix} + H_2O.$$

1) vergl. A. Liebmann l. c. und A. Calm, B. XV, 1646.

Dabei ist es räthlich, die Menge des Methylalkohols twas grösser, als ein Molekül zu nehmen, weil sonst icht ein Theil des Resorcins unverändert bleibt. Der icht verbrauchte Methylalkohol verwandelt sich auch ei dieser Reaction in Methyläther.

Der Röhreninhalt besteht aus dem gesinterten Kalium-ydrosulfat und dem darauf liegenden Aether. Letzterer ann durch blosses Abgiessen mit ziemlicher Vollstän-igkeit von dem Salz getrennt werden. Der abgegossene ether darf nicht sofort fraktionirt werden, denn er ent-ilt Kaliumhydrosulfat, wodurch er sich beim Erhitzen ersetzen würde.

Der rohe Aether ist löslich in Wasser, leichter in erdünnter Natronlauge. Die alkalische Lösung mit ether ausgeschüttelt, gibt die geringe Menge des immer ebenbei entstehenden Dimethyläthers (Sdp. 214—216 °) icht ab. Wird die alkalische Lösung mit verdünnten iuren übersättigt, so wird der Monomethyläther in Frei-eit gesetzt; bleibt aber zum grössten Theil in der ässrigen Lösung. Aus dieser Lösung kann man den ether „aussalzen", d. h. ihn aus der Lösung durch Koch-lz verdrängen, wodurch er leicht vom unveränderten esorcin getrennt wird. Einfacher scheint das Verfahren sein, ihn der wässrigen Lösung durch Aether zu entziehen.

Bis jetzt wurde der Monomethyläther des Resorcins rgestellt von Habermann [1]) durch Erhitzen von Re-rcinkalium mit methylschwefelsaurem Kalium bei 160 °:

$$C_6H_4\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix} + CH_3OSO_3K = C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix} + K_2SO_4.$$

Ferner von Tiemann und Parrisius [2]) durch Be-n eln einer methylalkoholischen Lösung von Resorcin t Natrium und Jodmethyl:

$$C_6H_4\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix} + CH_3J = C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix} + NaJ.$$

1) Habermann B. X, 868.

2) Tiemann und Parrisius, B. XIII, 2362.

Die in der Litteratur angegebenen Eigenschaften des Monomethylresorcins können durchaus bestätigt werden. Der Siedepunkt liegt bei 243—244 ° (oder Quecksilbersäule ganz im Dampf: Sdp. 250 °).

Die Analysen wurden ausgeführt mit Kupferoxyd (I.) und nach der Kopfer'schen Methode (II.).

I. 0,2330 grm Substanz gaben 0,5777 grm CO_2 und 0,1320 grm H_2O.

II. 0,2970 grm Substanz gaben 0,7375 grm CO_2 und 0,1755 grm H_2O.

Ber.	Gef.	
	I.	II.
$C_7 = 67{,}74\ \%$	67,62 %	67,72 %
$H_8 = 6{,}45\ \%$	6,30 %	6,56 %
$O_2 = 25{,}80\ \%$	—	—

Erhitzt man bei der Darstellung des Monomethylresorcins höher als 180 °, so ist beim Oeffnen der Röhren ziemlich viel Schwefeldioxyd wahrzunehmen. Die Verwendung unreinen Resorcins bringt den Uebelstand mit sich, dass sich bei der Reaction Schwefelwasserstoff entwickelt. Es ist das leicht zu erklären, weil unreines Resorcin oft kleine Mengen Thioresorcin [1]) enthält. Der Schwefelwasserstoff lässt sich mit Bleioxyd entfernen.

Die Vereinigung zwischen Resorcin und Methylalkohol erfolgt unter denselben Bedingungen, wenn statt Kaliumhydrosulfat das entsprechende Natrium- oder Ammonium-Salz angewandt werden.

Ein Körper, den zu beobachten man bei der Darstellung des Monomethylresorcins häufig Gelegenheit hat, muss hier noch erwähnt werden.

Der mit Aether aus der wässrigen Lösung ausgeschüttelte Monomethyläther geht bei 250 ° sehr constant über, dann steigt das Thermometer auf 270 °. Zwischen 270 und 275 ° gibt die Destillation das unverbrauchte Re-

1) Nölting, Zeitschr. f. d. chem. Grossgew. 1878, 131.

orcin und schliesslich bleibt im Fraktionskolben ein dunkelgefärbtes Harz, welches, beim Versuch dasselbe überzutreiben, sich zersetzt. Dieser Rückstand ist löslich in Natronlauge und wird durch Säuren aus der alkalischen Lösung unverändert als braunrothes Harz wieder abgeschieden. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in Eisessig.

Es fragte sich nun, woher dieses, übrigens nur in geringer Menge entstehende, Harz stammt? Als Nebenprodukt bei der ersten Reaction, oder als Zersetzungsprodukt (wahrscheinlich des Resorcins) bei der Destillation musste es entstehen. Der Versuch entschied für die erstere Annahme. Löst man das rohe Monomethylresorcin in Natronlauge, verdünnt stark und säuert an, so scheidet sich das Harz, ein in Wasser unlöslicher Körper, in geringer Menge in sehr unreinem Zustande auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab.

Die Bildungsweise und das Verhalten dieser Substanz weisen auf ein durch Wasseraustritt entstandenes Pyroresorcin hin, welches gewöhnlich mit dem Namen „Resorcinäther" belegt wird.

Barth[1]) stellte ein solches Produkt dar durch Erhitzen von Resorcin mit concentrirter Salzsäure im Rohr. Diese Reaction dürfte etwa folgenden Verlauf gehabt haben:

$$2C_6H_4(OH)_2 = \underset{|}{C_6H_4}\overset{-}{O}\overset{-}{\underset{|}{C_6H_4}} + H_2O.$$
$$\quad\quad\quad

Die von mir erhaltene Substanz zeigte das von Barth und Weidel[1]) angegebene Verhalten. Aus der alkoholischen Lösung fällt alkoholisches Bleiacetat die in Eisessig lösliche Bleiverbindung. Daraus fällt Salzsäure Bleichlorid und setzt das Pyroresorcin in Freiheit. Ebenso ist die Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure zu bestätigen, sowie die dunkelrothe Färbung durch Natronlauge.

Die Verbindung $C_{24}H_{18}O_5$ konnte jedoch nicht nachgewiesen werden[2]).

Zur näheren Charakterisirung des Monomethylresorcins wurde von mir nun der Versuch gemacht, das noch unbekannte Acetylprodukt desselben darzustellen:

Methylacetylresorcin. $C_6H_4{}^{OCH_3}_{OCOCH_3}$.

Zweistündiges Kochen gleicher Theile von Resorcinmonomethyläther und von Essigsäureanhydrid gibt den gemischten Methylacetyläther des Resorcins, nach der Gleichung:

$$C_6H_4{}^{OCH_3}_{OH} + {}^{CH_3CO}_{CH_3CO}\!\!>\!O = C_6H_4{}^{OCH_3}_{OCOCH_3} + C_2H_4O_2.$$

Das Reactionsprodukt wurde mit einprocentiger Natronlauge behandelt, um die Essigsäure wegzunehmen, dann mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt. Das Oel siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 256° (Quecks. i. D.). Es ist so gut wie unlöslich im Wasser und schwerer als dieses.

Die Analysen wurden nach der Methode von Kopfer ausgeführt:

I. 0,2750 grm Substanz gaben 0,6545 grm CO_2 und 0,1515 grm H_2O.

II. 0,2303 grm Substanz gaben 0,5494 grm CO_2 und 0,1300 grm H_2O.

---

1) Barth und Weidel, B. X, 1464.

2) B. X, 1469.

Ber.	Gef.	
	I.	II.
C_9 = 65,06 %	64,90 %	65,06 %
H_{10} = 6,03 %	6,12 %	6,26 %
O_3 = 28,91 %	—	—

Das Methylacetylresorcin ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch. Behandelt man es mit überschüssiger Kalilauge von 10 %, so wird es schon in der Kälte verseift, nach der Gleichung:

$$C_6H_4{}^{OCH_3}_{OCOCH_3} + KOH = C_6H_4{}^{OCH_3}_{OH} + CH_3COOK.$$

Die Reaction geht unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung von statten. Säuert man die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, lässt erkalten und schüttelt mit Aether aus, dann erhält man, nach dem Verjagen des Aethers, reinen Monomethylresorcinäther vom Sdp. 245° zurück.

Diese Reaction zeigt das verschiedene Verhalten des Alkohol- und des Säurerestes in den Aethern der Phenole. Ferner bestätigt sich durch die genannte Reaction die Anwesenheit eines Hydroxylwasserstoffatoms im Monomethylresorcinäther.

Wie beim Phenol, suchte ich auch das Einwirkungsprodukt eines complicirter zusammengesetzten Alkohols auf das Resorcin kennen zu lernen.

Isoamylalkohol und Resorcin.

Schliesst man ein Molecül Resorcin mit einem Molecül Amylalkohol und Kaliumhydrosulfat in Röhren ein und erhitzt 10 Stunden und länger auf 180°, so entstehen immer zwei Oele, jedoch nicht in bedeutender Menge.

Das eine Oel entsteht vorzugsweise bei Anwesenheit von wenig Amylalkohol. Es ist löslich in Natronlauge und wird durch Säuren aus der alkalischen Lösung ab-

geschieden. Sein Siedepunkt liegt um 270°. Ich erhielt diese Flüssigkeit nie in so grosser Menge, dass eine Untersuchung derselben möglich gewesen wäre. Es dürfte jedoch nach den angegebenen Eigenschaften gestattet sein, dieses Oel als Monoamylresorcin anzusprechen. Die Formel $C_6H_4\begin{matrix}OC_5H_{11}\\OH\end{matrix}$ würde ihm zukommen.

Dasjenige Oel, welches vorzugsweise bei Anwendung eines Ueberschusses von Amylalkohol entsteht, ist in Natronlauge unlöslich, fast unlöslich in Wasser. Es bildet ein dickflüssiges, farbloses Liquidum von schwachem, angenehmem Geruch. An der Luft färbt es sich langsam gelb und zeigt, auch nach längerem Verweilen über Schwefelsäure, keine Neigung zu erstarren. Sein Siedepunkt liegt bei 305—307° (Therm. g. i. D.).

Mit concentrirter Kalilauge längere Zeit gekocht, färbt es sich braun, ohne sich jedoch anderweitig zu verändern. Man hätte voraussetzen können, dieses Oel sei der Resorcindiamyläther, entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2+2C_5H_{11}OH=C_6H_4\begin{matrix}OC_5H_{11}\\OC_5H_{11}\end{matrix}+2H_2O.$$

Durch die Analysen wurde diese Vermuthung nicht bestätigt. Zwei Analysen mittelst Kupferoxyd ergaben:

I. aus 0,2834 grm Substanz 0,7659 grm CO_2 und 0,2400 grm H_2O.

II. aus 0,2332 grm Substanz 0,6290 grm CO_2 und 0,1990 grm H_2O.

Zwei Analysen nach der Methode von Kopfer gaben:

III. aus 0,2664 grm Substanz 0,7196 grm CO_2 und 0,2224 grm H_2O.

IV. aus 0,2457 grm Substanz 0,6650 grm CO_2 und 0,2111 grm H_2O.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C =	73,70 %	73,56 %	73,67 %	73,81 %
H =	9,40 %	9,48 %	9,28 %	9,54 %.

Die gefundenen Werthe deuten auf ein Produkt $C_{16}H_{28}O_3$, welches entstanden sein könnte nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2C_5H_{11}OH = C_{16}H_{28}O_3 + H_2O.$$

Um zu erfahren, wie die Wirkungsweise der Alkohole auf Säuren bei Gegenwart von Kaliumhydrosulfat sich gestaltet, wurde Methylalkohol in grossem Ueberschuss mit Salicylsäure und Kaliumhydrosulfat in eine Röhre eingeschlossen und einen halben Tag fast bis 200° erhitzt.

Salicylsäure wurde gewählt, weil dieselbe eine Carboxylgruppe und eine Alkohol- resp. Phenolhydroxylgruppe besitzt. Die Wirkungsweise des Methylalkohols könnte also eine doppelte sein. Einmal könnte er den Hydroxylwasserstoff, das andere Mal den Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Methyl ersetzen, was sich folgendermassen darstellen lässt:

I. $$C_6H_4\overset{OH}{\underset{COOH}{}} + CH_3OH = C_6H_4\overset{OCH_3}{\underset{COOH}{}} + H_2O.$$

II. $$C_6H_4\overset{OH}{\underset{COOH}{}} + CH_3OH = C_6H_4\overset{OH}{\underset{COOCH_3}{}} + H_2O.$$

Nach dem Oeffnen der Röhre erhielt ich ein farbloses Oel vom Geruche des Salicylsäuremethylesters. Es war löslich in Natronlauge und fiel auf Zusatz von Säuren unverändert wieder aus. Der Siedepunkt desselben lag bei 224°. Das Produkt der Reaction war also der Methyläther der Salicylsäure, ihr Verlauf wird durch die Gleichung II versinnlicht.

Freie Salicylsäure war nicht mehr nachzuweisen.

Die angeführten Versuche dürften zur Genüge erweisen, dass dem Kaliumhydrosulfat unter den Condensationsmitteln eine nicht unbeachtenswerthe Stellung zu-

kommt und dass es namentlich für die Schwefelsäure zum Zwecke der Wasserabspaltung häufig wird substituirt werden können. Für gewisse Reactionen dürfte das Kaliumhydrosulfat selbst das Chlorzink aus seiner Stellung zu verdrängen geeignet erscheinen, z. B. für die Condensation nitrirter Aldehyde. Die Eigenschaft, Phenoläther zu erzeugen, zeichnet das Kaliumhydrosulfat, soweit unsere heutige Kenntniss reicht, vor den beiden genannten Mitteln aus.

Lebenslauf.

Am 8. Mai 1858 wurde ich, Heinrich Michael Wüsten, in Bonn geboren. Meine Eltern sind: Heinrich Wüsten und Elisabeth geb. Röhre.

Meinen ersten höheren Unterricht empfing ich auf dem Gymnasium zu Bonn. Von Herbst 1873 bis Herbst 1876 gehörte ich der hiesigen Realschule II. O. an. Darauf trat ich in die Städtische Realschule I. O. in Köln ein und verliess dieselbe Herbst 1879 mit dem Zeugniss der Reife. Ich bezog dann die Universität Bonn, welche ich nach zwei Semestern mit der Berliner Hochschule vertauschte. Herbst 1881 kehrte ich nach Bonn zurück und blieb hier bis zu dem Examen.

Meine Lehrer waren in Bonn die Herren Professoren und Privatdocenten:

Anschütz, Birlinger, Claisen, Clausius, A. Kekulé, v. Lasaulx, J. B. Meyer, vom Rath, Wallach.

In Berlin:

Biedermann, Finkener, Gabriel, v. Gizycki, A. W. Hofmann, Sell, Tiemann, Weiss.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern sage ich meinen aufrichtigen Dank.

Insbesondere ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Otto Wallach für die überaus anregende Leitung und wohlwollende Förderung meiner Studien den wärmsten Dank auszusprechen.

Herrn Dr. Richard Anschütz fühle ich mich ebenfalls in besonderem Danke verpflichtet.

Thesen.

1. Die von Reichl aufgestellte Ansicht über die Constitution der Glycereine erscheint nicht gerechtfertigt.

2. Das Anthrachinon ist als Diketon aufzufassen.

3. Die Ansicht, dass bei der Einführung einer Azogruppe in ein Phenol dieselbe immer nur die Parastellung besetze, ist nicht mehr zulässig.

4. Die Synthese homologer Phenole, durch directe Einführung von Alkoholradicalen in Phenole, beruht nicht auf der intermediären Bildung von Phenoläthern.

5. Die Naumann'sche Definition vom Krystall, „als eines starren Körpers, welcher eine wesentliche und ursprüngliche, mehr oder weniger regelmässige, polyedrische Form besitzt, die mit seinen physikalischen Eigenschaften zusammenhängt", ist die zweckmässigste.